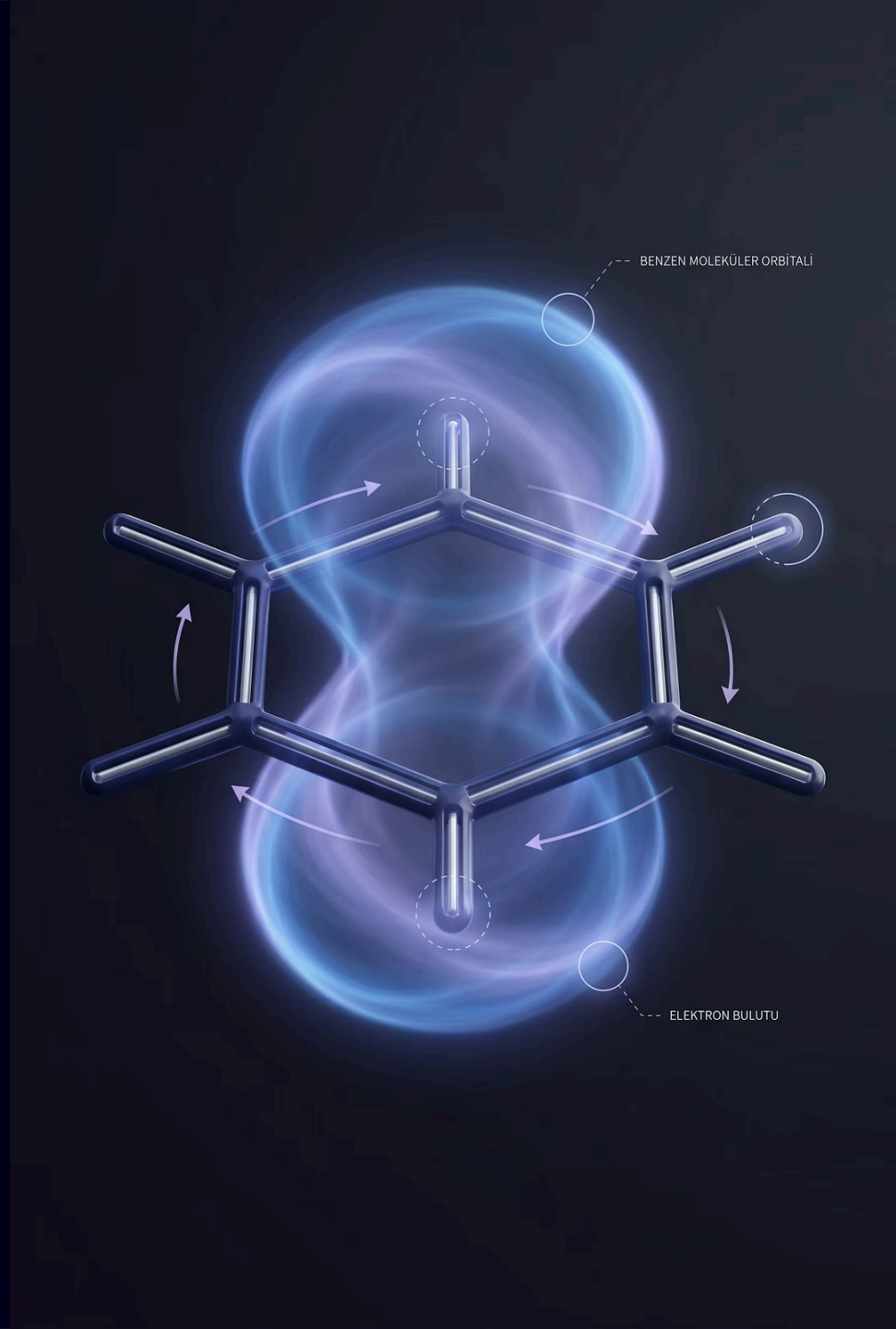
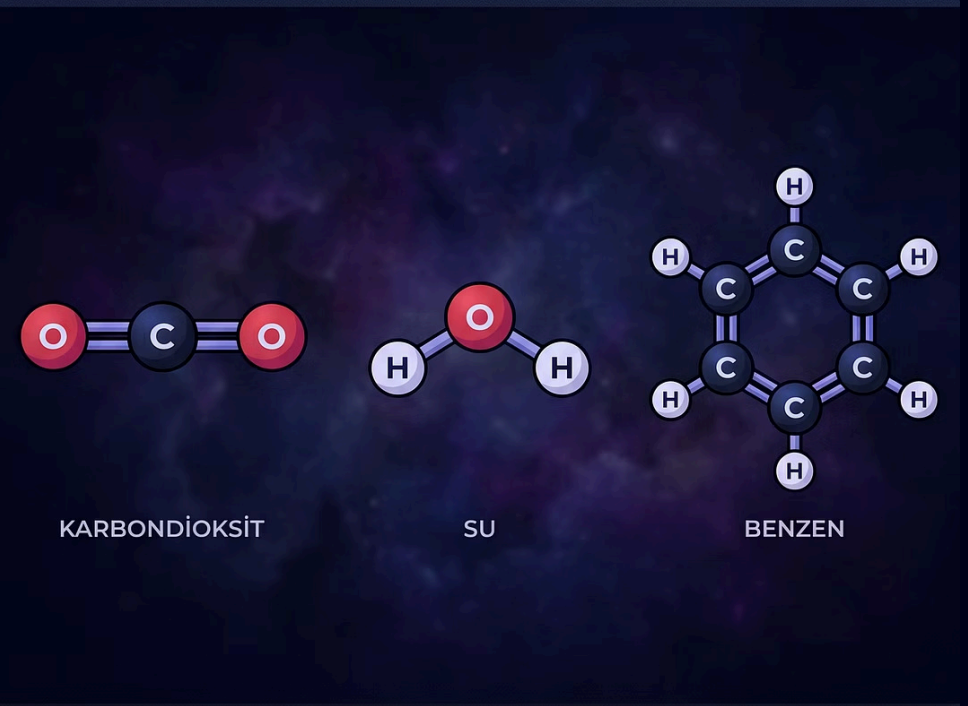
Çok Atomlu Moleküllerde Bağlanma

Doğrusal ve Halkasal Yapıların Moleküler Orbital Perspektifi

Ders Sunumu — *Teradigma*



Giriş: Neden Çok Atomlu Moleküller?



İki atomlu moleküllerde bağlanma görece basit bir şekilde tanımlanabilir.

Üç veya daha fazla atom içeren sistemlerde ise elektronik yapı ve geometri çok daha karmaşık bir düzen içerir.

Doğrusal Sistemler

CO_2, BeH_2

Bükülmüş Sistemler

H_2O

Halkasal Sistemler

Benzen

Moleküler Orbital Teorisi: Temel Koşullar

Çok atomlu bir molekülde moleküler orbital, tüm çekirdekler üzerinde yayılacak şekilde kurulmuştur ve molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak tanımlanır.

Bir moleküler orbitalin oluşabilmesi için üç koşulun eşzamanlı sağlanması gerekir:

Enerji Yakınlığı

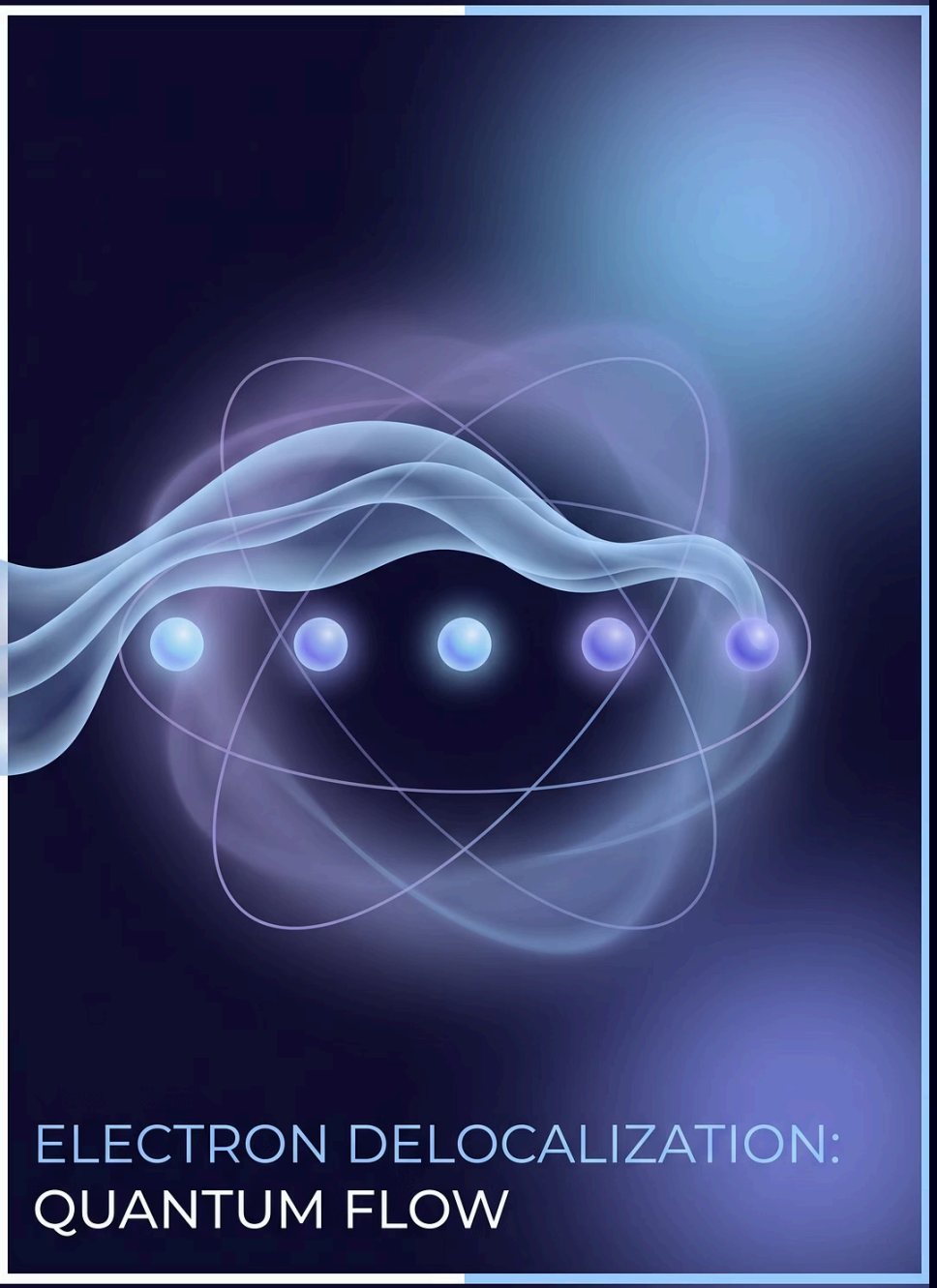
Atomik orbitallerin enerji seviyeleri birbirine yakın olmalıdır

Örtüşme

Atomik orbitaller önemli ölçüde örtüşmelidir

Simetri Uyumu

Yalnızca aynı simetriye sahip atomik orbitaller birleşebilir



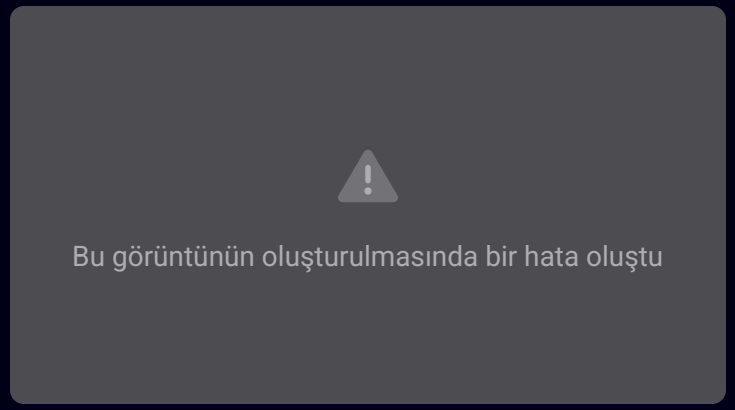
Delokalizasyon: Kararlılığın Kaynağı

Bir moleküler orbitalde konumlanan elektronlar, tek bir atomik orbital yerine tüm moleküle yayılmış bir yapıda bulunur.

Bu durum **delokalizasyon** olarak adlandırılır.

Delokalize elektronların enerji seviyeleri, lokalize elektronlara kıyasla daha düşüktür ve bu enerji farkı molekülün toplam kararlılığını artırır.

Doğrusal Molekül: BeH_2



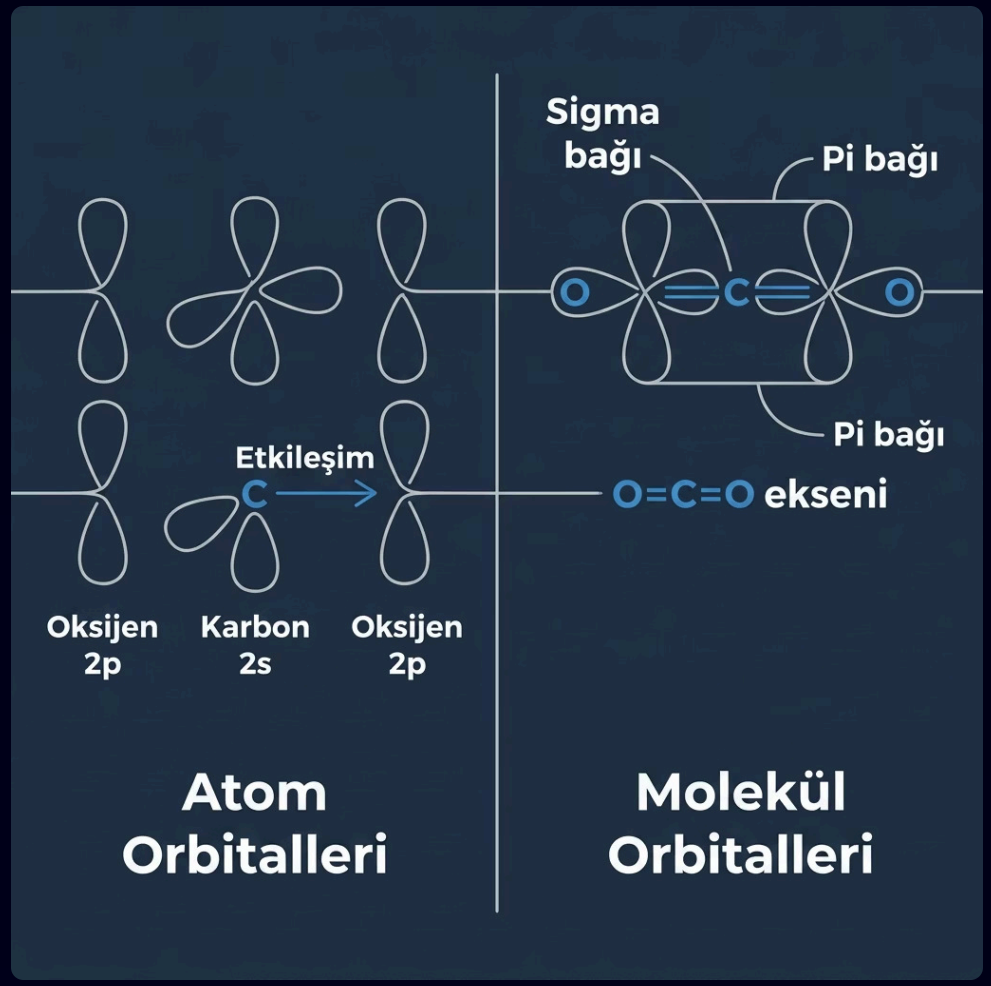
BeH_2 molekülünde berilyum atomunun 2s orbitali ile iki hidrojenin 1s orbitalleri birleşerek bağlayıcı ve bağ karşıtı moleküler orbitaller meydana getirir.

- Toplam 4 valans elektronu mevcuttur
- Bu elektronlar en düşük enerjili iki orbitali doldurur
- Bağ mertebesi 2 olarak hesaplanır
- Doğrusal geometri, elektron itimini minimize eder

Doğrusal Molekül: CO_2

CO_2 molekülünde merkezi karbon atomunun 2s ve 2p orbitalleri, iki oksijen atomunun 2p orbitalleriyle etkileşime girer.

- Oksijenlerin 2s orbitalleri çok düşük enerjide olduğu için diyagramda göz ardı edilir
- Karbon ve oksijen 2p orbitalleri hem sigma hem de pi bağları oluşturmak üzere birleşir
- Molekülde iki sigma, iki pi bağı bulunur; yapı oldukça kararlıdır



Walsh Diyagramları: Geometriyi Belirleyen Elektronik Düzen

Walsh diyagramları, bağ açısı değiştikçe her moleküler orbitalin enerjisinin nasıl değiştiğini gösteren korelasyon diyagramlarıdır.

Walsh kuralı şöyle kurulmuştur: bir molekülün geometrisi, HOMO'sunun kararlılığını maksimize eden yapıya karşılık gelir.

BeH_2

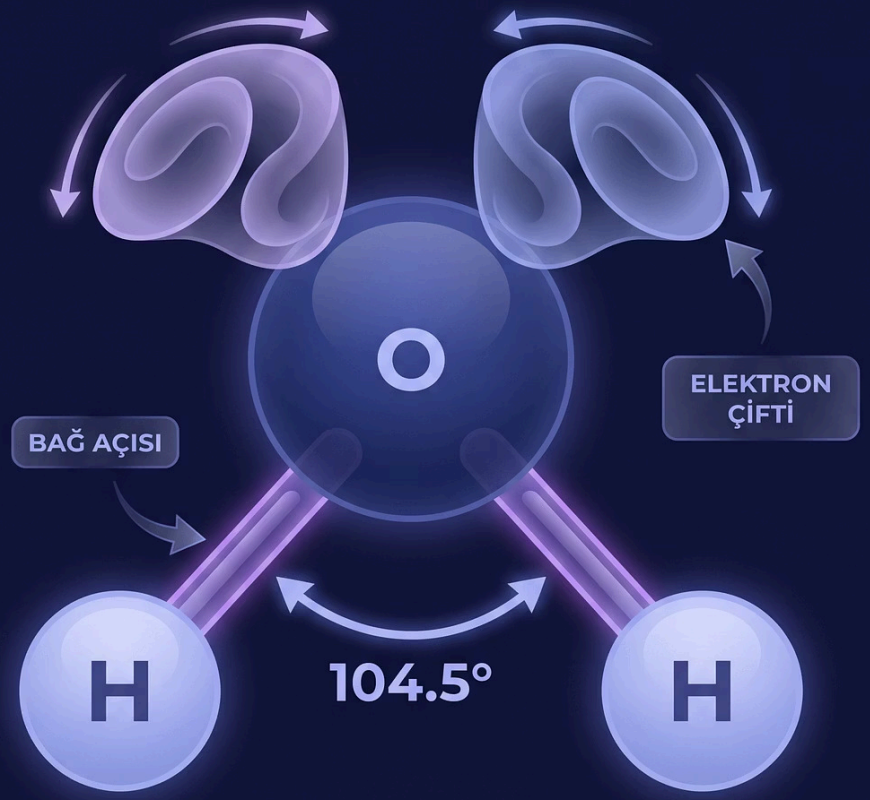
4 valans elektronu

Doğrusal geometride kararlı

H_2O

8 valans elektronu

Bükülmüş geometride kararlı



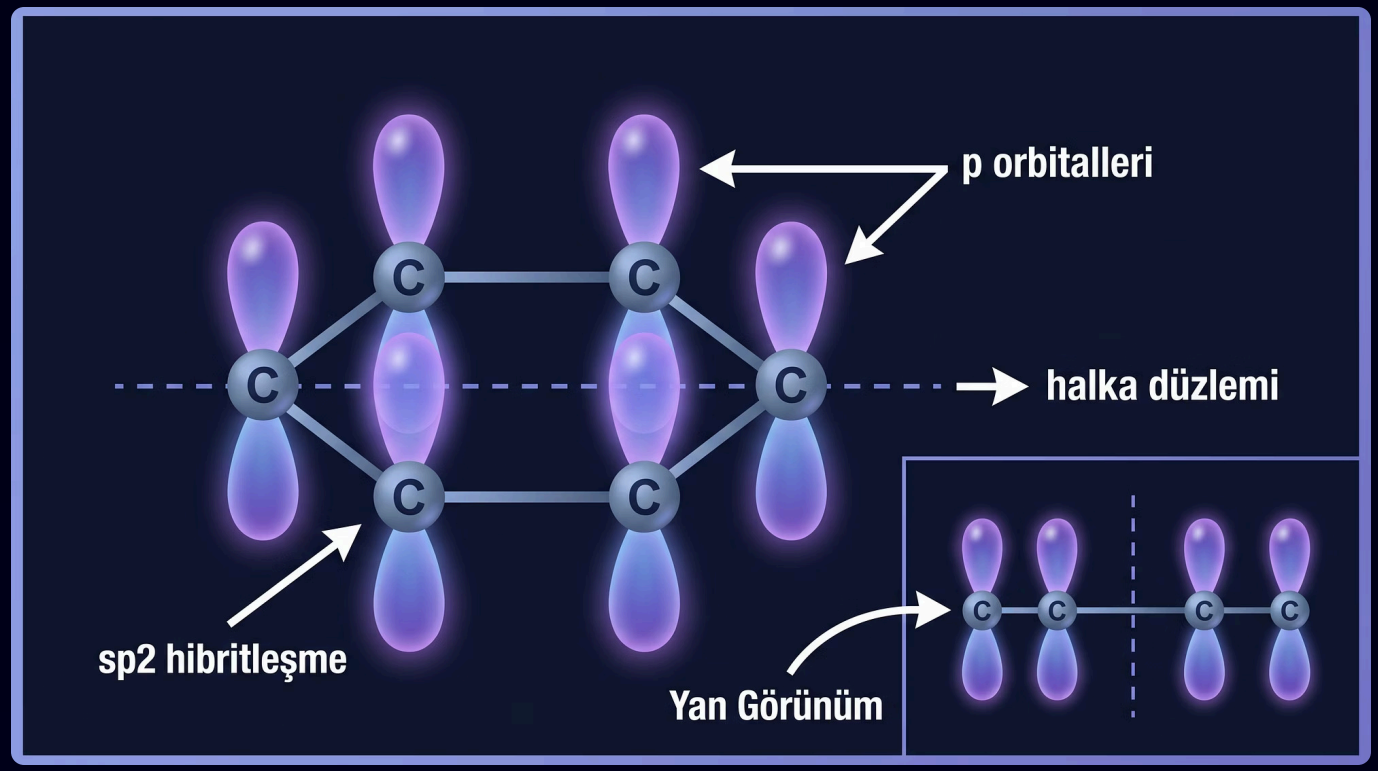
Su Molekülünün 104,5 Derece Bağ Açısı

Walsh diyagramında, H_2O'nun yüksek enerjili orbitalleri ($3a_1$ ve $1b_1$) bükülmüş geometride daha düşük enerjiye sahip olacak şekilde kurulmuştur.

Bu nedenle su molekülü yaklaşık 104,5 derece bağ açısıyla bükülmüş bir yapıda gözlemlenir.

Bağ açısındaki birkaç derecelik bir sapma bile enerji seviyelerini değiştirir — bu hassasiyet rastlantısal bir sonuç değildir.

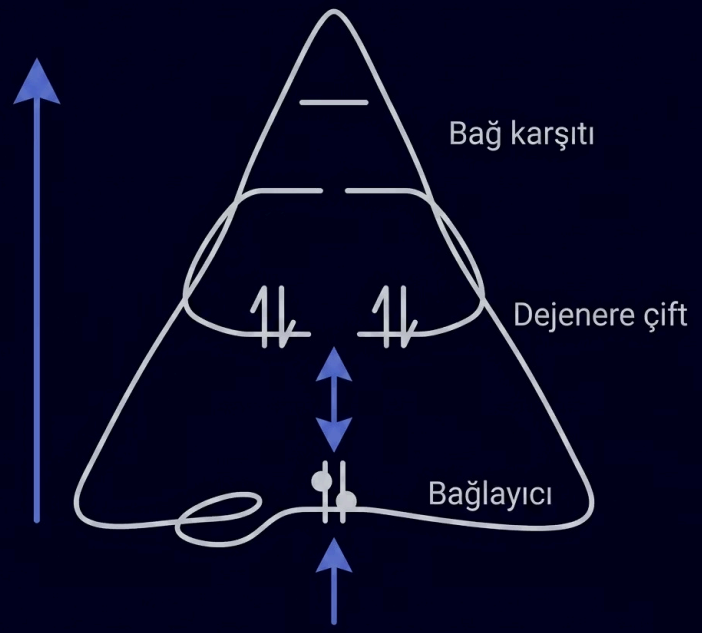
Benzen: Halkasal Konjuge Sistemin Mimarisi



Benzende (C_6H_6) her karbon atomunun sp2 hibritleşmesine sahip olacak şekilde konumlandırıldığı görülür; her karbonun hibritleşmemiş bir p orbitali bulunur.

- Bu p orbitalleri yan yana dizilerek halka çevresinde sürekli örtüşme sağlar
- Toplam altı pi elektronu mevcuttur
- Bu elektronlar tüm halka boyunca delokalize edilmiş durumdadır

Benzenin Pi Moleküler Orbitalleri



Benzenin pi moleküler orbitalleri, altı karbon p orbitalinin doğrusal kombinasyonlarından oluşur.

Bu düzenleme benzene olağanüstü bir kararlılık kazandırır.

En Düşük Orbital

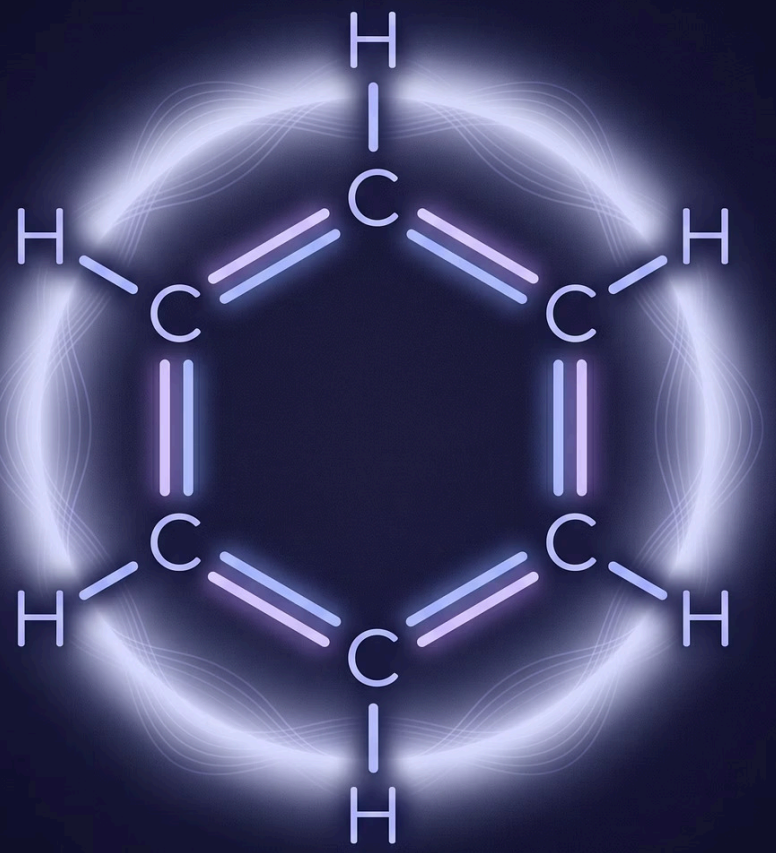
Tek başına bulunur ve 2 elektron içerir

Dejenere Çiftler

İki dejenere orbital çifti; toplam 4 elektron içerir

Sonuç

Tüm bağlayıcı orbitaller dolar, bağ karşıtı orbitallerde elektron bulunmaz



BENZENE MOLECULE

C_6H_6

Rezonans Enerjisi: Delokalizasyonun Ölçüsü

Benzenin hidrojenasyon ısısı, izole üç çift bağ içeren bir yapının beklenen değerinden yaklaşık 150 kJ/mol daha düşük olduğu gözlemlenir.

Bu fark **rezonans enerjisi** veya **delokalizasyon enerjisi** olarak adlandırılır.

> Şunu sormak gerekir: hammadde atomlarda bulunmayan bu 150 kJ/mol kararlılık, yalnızca belirli bir düzende bir araya gelinmesinden nasıl ortaya çıkmaktadır?

Hückel Kuralı

Erich Hückel, 1930'lu yıllarda molecular orbital teorisini kullanarak halkasal sistemlerin aromatikliğini belirleyen bir kural geliştirdi.

Bir sistem şu koşulların tamamını sağladığında aromatik olarak nitelendirilir:

Yapısal Koşul

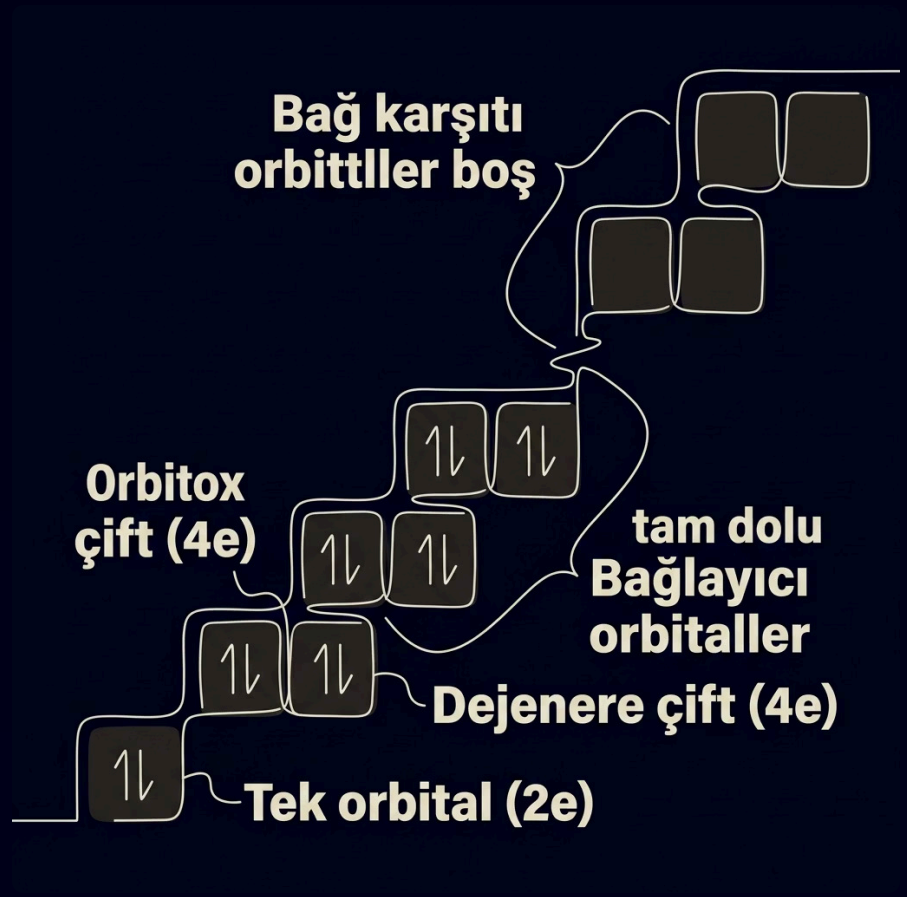
Halkasal, düzlemsel ve tam konjuge yapıya sahip olmalı

Elektronik Koşul

4n + 2 adet pi elektronu içermeli (n = 0, 1, 2, 3, ...)

Benzen için n = 1 olduğunda 4(1) + 2 = **6 elektron** elde edilir.

Hückel Kuralının Orbital Temeli



4n + 2 formülü keyfi değildir; halkasal konjuge sistemlerin enerji seviyelerinin belirli bir düzene göre kurulmasının sonucudur.

Bu matematiksel düzen, rastgele bir dağılım değildir.

→ En düşük enerji seviyesinde tek bir orbital bulunur: 2 elektron alır

→ Üzerindeki her seviye dejenere çift halindedir: her çift 4 elektron alır

→ 4n + 2 elektronla tüm bağlayıcı orbitaller tam olarak dolar

Aromatik ve Antiaromatik Sistemler

Siklopentadienil Anyonu ($C_5H_5^-$)

6 pi elektronu — aromatiktir; proton kaybından sonra aromatik kararlılıkla dengelenir

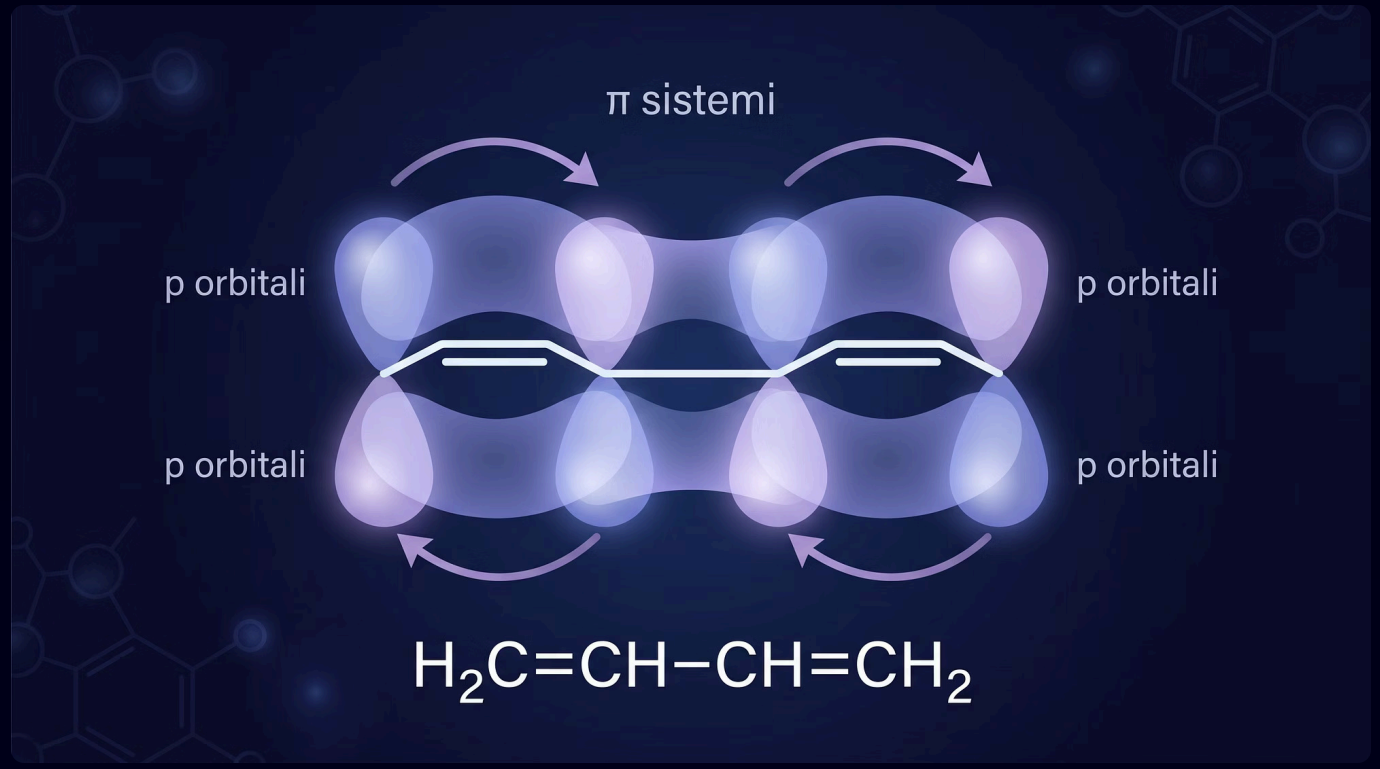
Siklobütadien (C_4H_4)

4 pi elektronu (4n, n=1) — **antiaromatiktir**

Siklobütadien için:

- Yarı dolu dejenere orbitaller kalır
- Hund kuralı gereği triplet temel hal oluşur
- Siklobütadien -78°C'de bile dimerizasyon reaksiyonuna girer

Konjuge Sistemler: 1,3-Bütadien

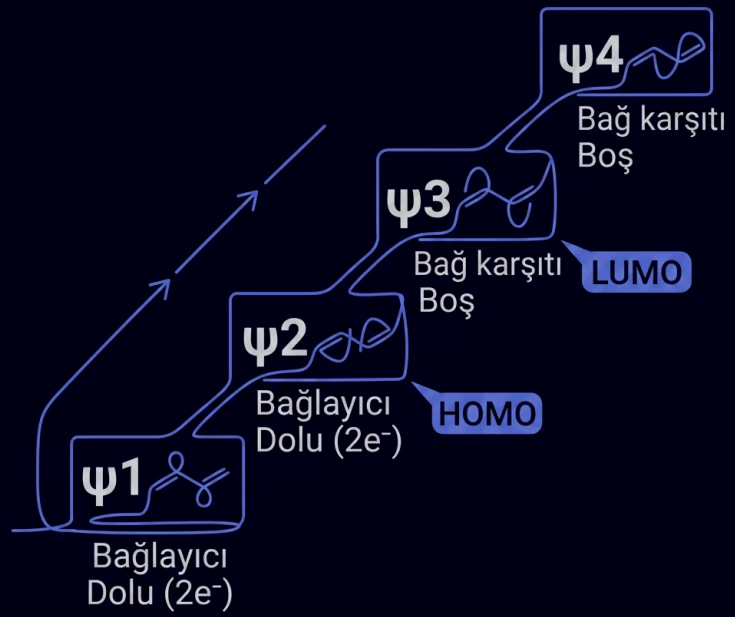


Konjugasyon, alternatif tek ve çift bağlar içeren sistemlerde p orbitallerinin sürekli örtüşmesiyle ortaya çıkan bir düzendir.

1,3-bütadien (CH_2=CH-CH=CH_2) bu sistemin klasik örneğidir:

- Dört sp2 karbonunun her birinde bir p orbitali bulunur
- Dört karbon boyunca sürekli bir pi sistemi kurulmuştur
- İzole diene kıyasla yaklaşık 6 kcal/mol delokalizasyon enerjisi gözlemlenir

1,3-Bütadienin Moleküler Orbitalleri



1,3-bütadien dört pi moleküler orbitali içerir.

Bu delokalizasyon, moleküle izole çift bağlara kıyasla ekstra kararlılık kazandırır.

Bağlayıcı Orbitaller

En düşük enerjili iki orbital bağlayıcı karakterdedir ve 4 pi elektronunu taşır

Bağ Karşıtı Orbitaller

Üst iki orbital bağ karşıtı karakterdedir ve boş bırakılmıştır

Delokalizasyon

Bağlayıcı orbitallerdeki elektronlar tüm dört karbon boyunca dağılmış durumdadır

1,3-Bütadien ile HBr Katılması: Kinetik ve Termodinamik Kontrol

İlk adımda proton eklenmesiyle allilik bir karbonkatyonu oluşur; yük iki karbon üzerine dağılmış halde bulunur.

Bromür iyonu her iki karbon üzerindeki kısmi pozitif yüke saldırabilir.

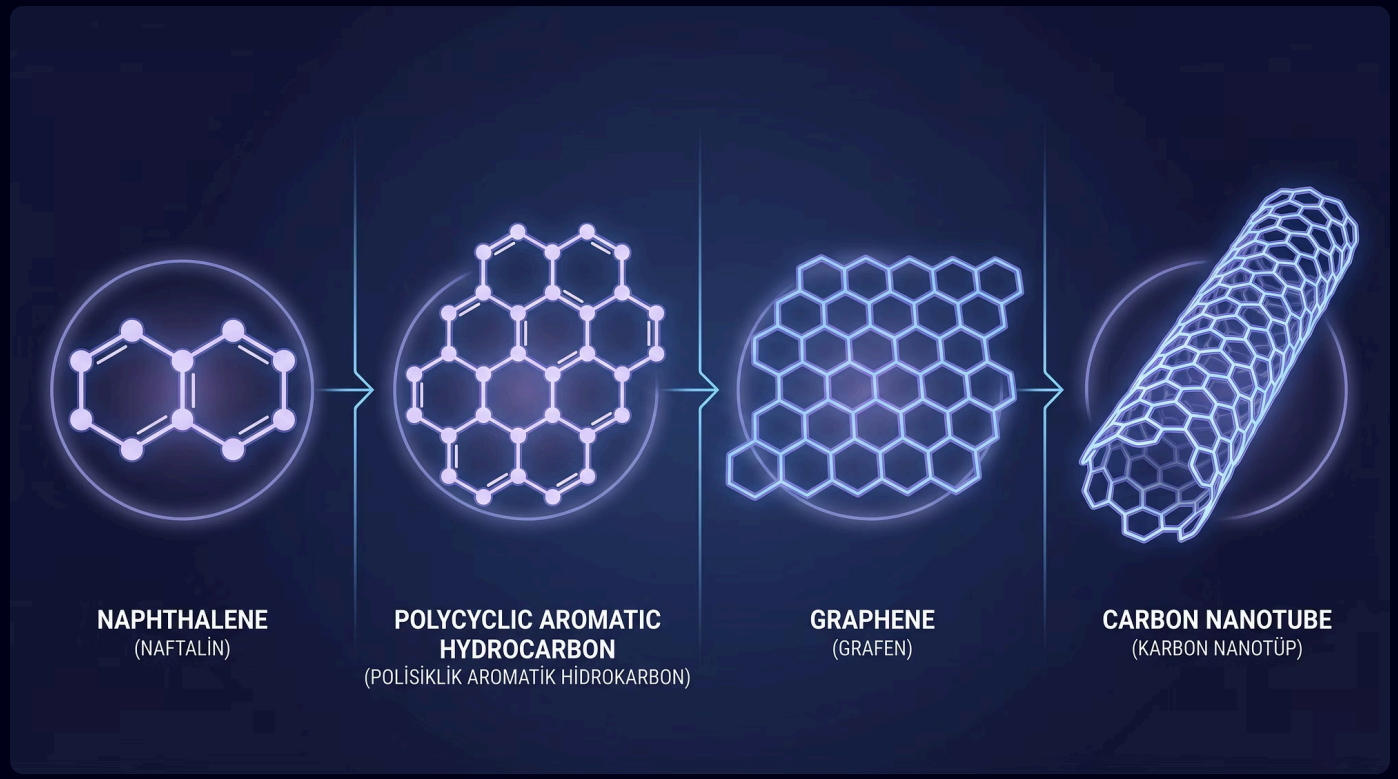
Kinetik Kontrol

Düşük sıcaklıkta: 1,2-katılma ürünü elde edilir

Termodinamik Kontrol

Yüksek sıcaklıkta: daha kararlı 1,4-ürünü tercih edilir

Poliaromatik Hidrokarbonlar

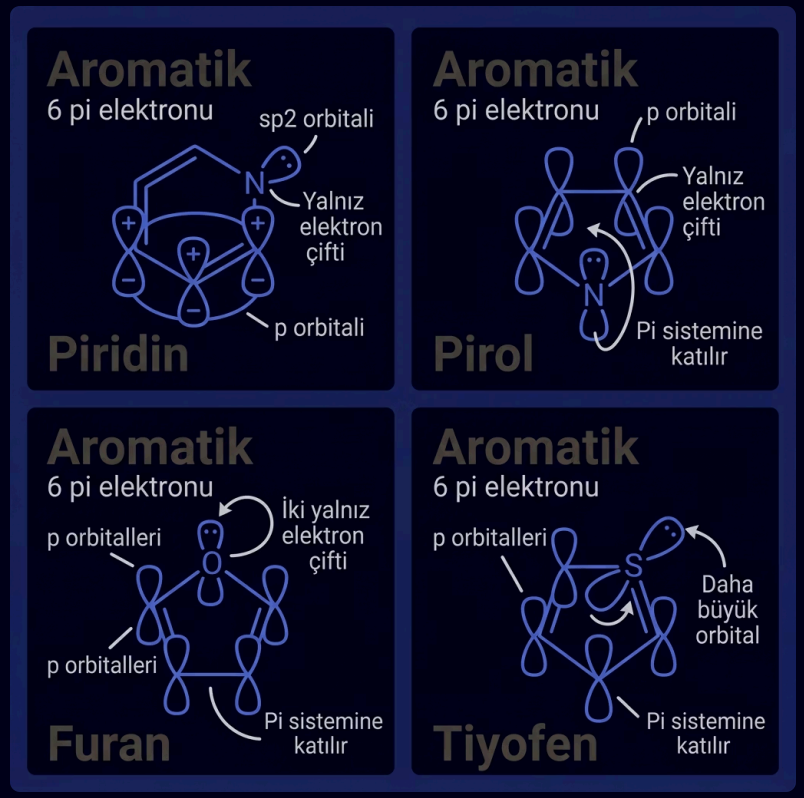


Naftalen ($C_{10}H_8$), iki benzen halkasının kaynaşmasından oluşur ve 10 pi elektronu içerir.

Hückel kuralına göre n = 2 için 4(2) + 2 = 10 olduğundan naftalen aromatiktir.

Grafen ve karbon nanotüpler gibi genişletilmiş konjuge sistemlerde ise olağanüstü elektronik iletkenlik gözlemlenir — bu özellik izole karbon atomunda mevcut değildir; atomların belirli bir düzende organize edilmesiyle ortaya çıkar.

Heteroaromatik Bileşikler



Halka içinde azot, oksijen veya kükürt gibi heteroatom barındıran sistemler aromatik kararlılığı koruyabilir.

Piridin

Azotun yalnız elektron çifti sp2 orbitalindedir; p orbitali pi sistemine katılır — 6 pi elektronu, aromatiktir

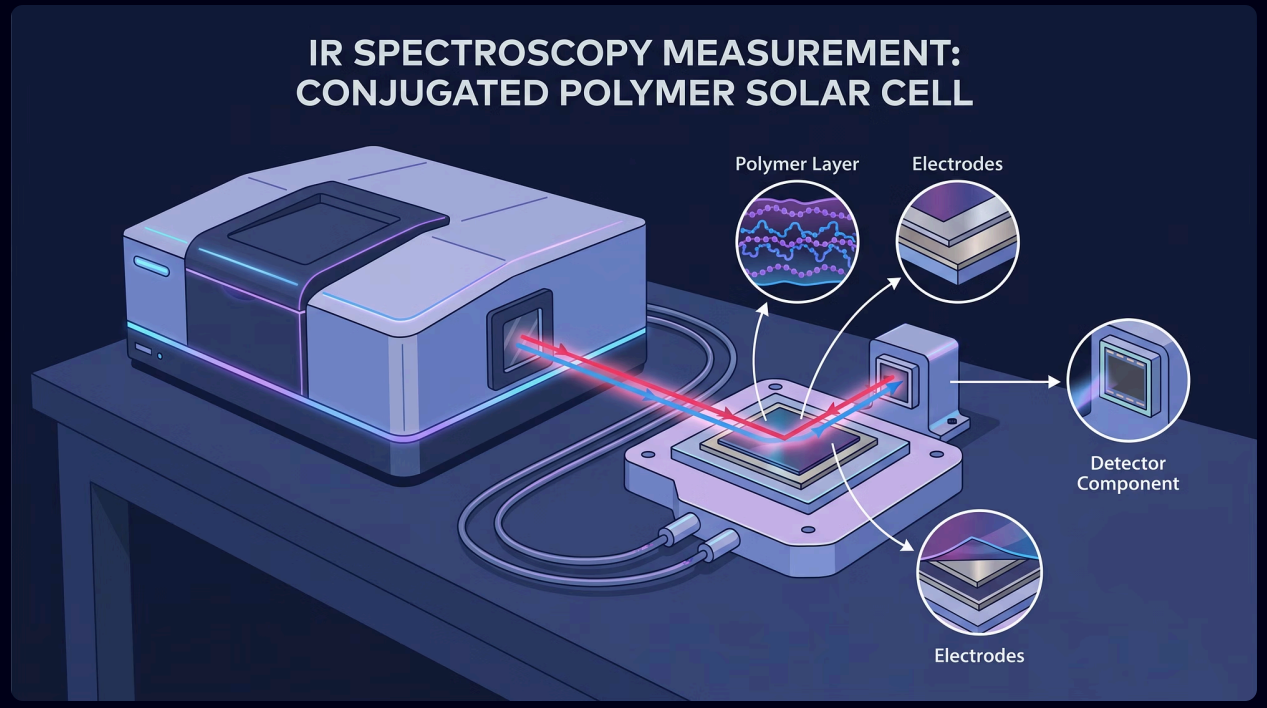
Pirol

Azotun yalnız elektron çifti p orbitalindedir; pi sistemine katkıda bulunur — 6 pi elektronu, aromatiktir

Furan ve Tiyofen

Heteroatomun yalnız elektron çifti pi sistemine dahildir — aromatiktir

Güncel Araştırmalar: Delokalizasyonu Ölçmek



2023-2024 yıllarında yayınlanan çalışmalar, konjuge sistemlerdeki elektron delokalizasyonunu infrared spektroskopi ile incelemiştir.

- Nitril (-C≡N), alkin (-C≡C-), karbonil (-C=O) gibi raporlayıcı grupların titreşim frekansları delokalizasyon derecesi hakkında bilgi verir
- Bu yöntem organik güneş pilleri ve iletken polimerlerde elektron mobilitesini anlamak için kullanılmaktadır
- Makine öğrenimi yöntemleri, yeni malzemelerin sentezinden önce teorik olarak taranmasına imkân tanımaktadır

Betimleyici ile Kurucu Arasındaki Fark

Bilimsel dilde sıkça başvurulan ifadeler dikkatle incelenmelidir.

"Molekül en düşük enerji durumunu seçer"

Fail yoktur; en düşük enerjili konformasyon elde edilir

"Konjugasyon kararlılık kazandırır"

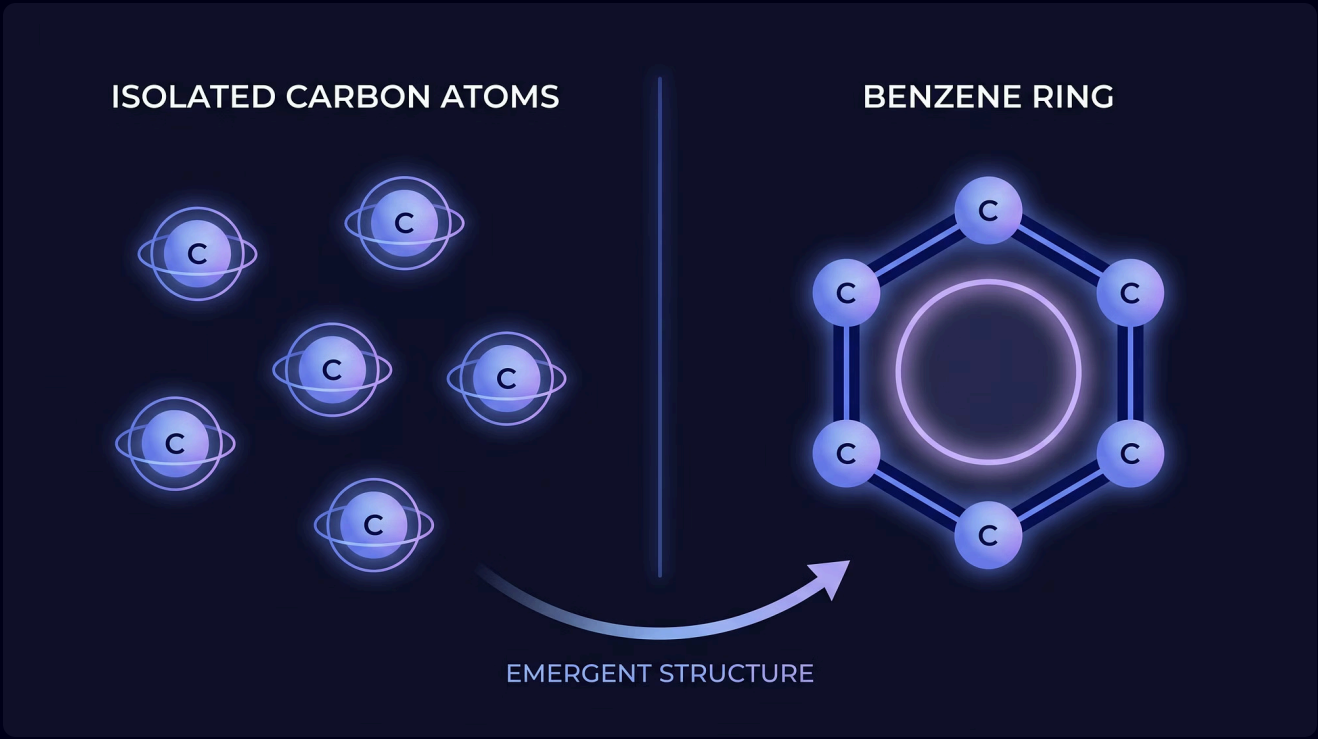
Konjugasyon bir kavramdır; p orbitallerinin örtüşmesiyle enerji seviyeleri düşer

"Hückel kuralı aromatikliği açıklar"

Kural betimler; kuantum mekaniğinin sınır koşulları bu düzeni kurar

Kanunlar işleyişi tanımlar; fail değildir.

Hammadde ve Sanat Ayrımı



Benzen için hammadde: 6 karbon + 6 hidrojen atomu. Ancak izole atomlarda şunlar bulunmaz:

> Bu özellikler, atomların belirli bir düzende organize edilmesinden kaynaklanır. Organizasyon bilgi gerektirir; parçaların rastgele bir araya gelmesiyle elde edilemez.

150 kJ/mol
Rezonans enerjisi

139 pm
Eşit bağ uzunlukları

Düzlemsel
Altıgen geometri

Delokalize
Pi elektron bulutu

Üç Koşulun Eşzamanlı Sağlanması

Üç koşul eşzamanlı: Bu koşullardan herhangi biri kaldırıldığında aromatiklik bozulur.

Benzenin aromatik kararlılığı için üç koşulun aynı anda gerçekleşmesi gerekmektedir:

1

sp2 Hibritleşmesi

Altı karbon atomunun sp2 hibritleşmesine sahip olması

2

Düzlemsel Dizilim

p orbitallerinin tam olarak aynı düzlemde yan yana dizilmesi

3

Tam Dolum

Altı pi elektronunun tam olarak bağlayıcı orbitalleri doldurması

⚠ Bu koşullardan herhangi birinin eksik olması aromatik kararlılığı ortadan kaldırır. Üç bağımsız koşulun eşzamanlı sağlanması, sistemin hassas bir şekilde kurulduğuna işaret eder.

Sentez: Organizasyonun Kaynağı Sorusu

Çok atomlu moleküllerdeki elektronik organizasyon ve geometrik düzen, belirli bir hassasiyetle kurulmuş sistemlere karşılık gelir.

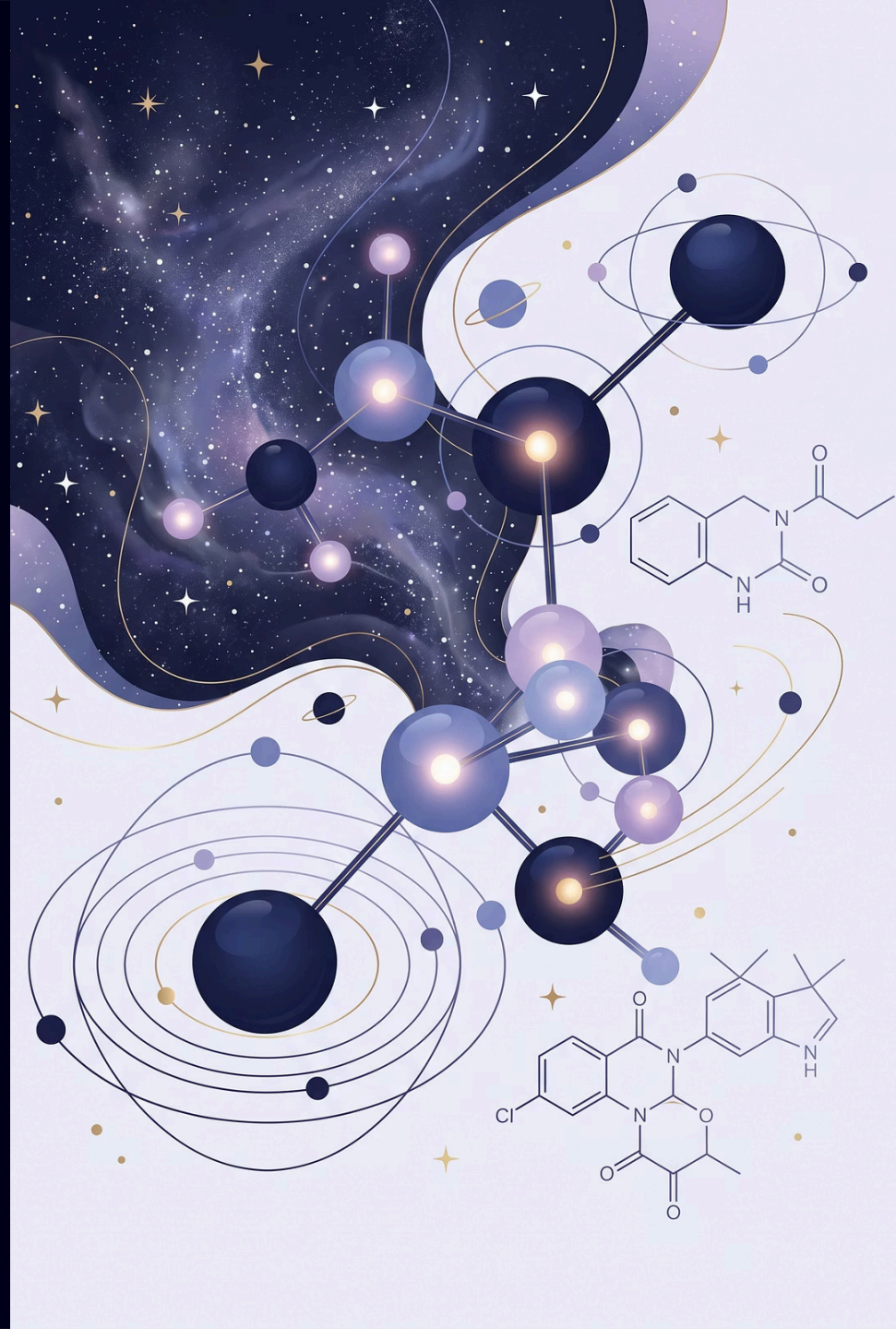
Geometrik Hassasiyet

BeH_2'nin tam doğrusal olması, H_2O'nun 104,5 derece bağ açısı, benzenin aromatik kararlılığı elektronik yapının belirli sonuçlara yol açacak şekilde düzenlendiğini gösterir

Ortaya Çıkan Özellikler

Hammaddede bulunmayan özellikler, atomların belirli bir tertiple organize edilmesinden ortaya çıkar

Yasaların Sınırı

Fiziksel yasalar bu organizasyonu betimler; ancak yasaların kendisi de açıklanması gereken bir fenomendir

> Bu soruyu salt betimleyici bilim yanıtlayamaz — burada felsefi bir tefekkür başlar.